

DERWENT-ACC-NO: 1982-09021E

DERWENT-WEEK: 198205

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Re-usable heat-sensitive recording paper - obtd.  
using

coating soln. contg. colourless or pale colour former,  
phenol cpd. and alcohol

PATENT-ASSIGNEE: PENTEL KK[PENL]

PRIORITY-DATA: 1980JP-0071781 (May 28, 1980)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
MAIN-IPC			
JP 56166093 A	December 19, 1981	N/A	005
N/A			

INT-CL (IPC): B41M005/18

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 56166093A

BASIC-ABSTRACT:

Heat-sensitive recording paper is produced with (A) a heat-sensitive coating soln. which comprises (a) a colourless or pale coloured colour-forming substance, (b) a phenol cpd. developing (a) under heating and (c) alcohol. The alcohol (c) has one or more aromatic rings and is solid at normal temp.

Pref. alcohols (c) are, e.g. 1-phenylether alcohol, 4-methoxybenzylalcohol, 3-nitrobenzylalcohol, etc. The components (a) are, e.g. crystal violet lactone, 3-dimethylamino-6-methoxyfluorane, 3,7-bis-beta-methoxyfluorane, etc. The phenols (b) are, e.g., 4-tert-butylphenol, alpha-naphthol, 4-phenylphenol, etc. The wt. ratio of (a) to (b) is 5-10:1 and the wt. ratio of (b) to (c) is 1:0.5-1.5. The coating soln. (A) also contains binder, e.g., water-soluble resin or resinous emulsion. The components (a), (b) and (c) are dispersed in binder as fine as possible.

TITLE-TERMS: HEAT SENSITIVE RECORD PAPER OBTAIN  
COATING SOLUTION CONTAIN COLOUR  
PALE COLOUR FORMER PHENOL COMPOUND ALCOHOL

DERWENT-CLASS: E14 E24 G05 P75

CPI-CODES: E06-A02; E06-A03; E10-E02C; E10-E04M; E26-B;  
E26-C; G06-F08;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

D013 D016 D022 D111 G013 G019 G100 H1 H103 H143

J5 J521 K0 L9 L942 M1 M113 M119 M150 M210

M211 M273 M283 M320 M412 M511 M520 M532 M540 M782

M903 M910 Q318 Q338 R043

Chemical Indexing M3 \*03\*

Fragmentation Code

D011 D013 D022 D029 D041 D111 D210 H103 H141 H5

H541 H542 H8 J5 J521 K0 L9 L942 M210 M211

M272 M273 M281 M282 M320 M412 M512 M520 M530 M540  
M782 M903 Q318 Q338 R043

Chemical Indexing M3 \*05\*

Fragmentation Code

G010 G013 G020 G100 G221 H4 H401 H441 H8 M111  
M210 M214 M233 M240 M280 M281 M320 M414 M510 M520  
M531 M532 M540 M782 M903 Q338 Q342 R043

Chemical Indexing M3 \*06\*

Fragmentation Code

G010 G012 G013 G100 H341 H4 H401 H481 H541 H8  
M210 M211 M272 M280 M281 M311 M312 M321 M331 M340  
M342 M373 M391 M414 M510 M520 M531 M540 M782 M903  
Q338 R043

Chemical Indexing M4 \*02\*

Fragmentation Code

D013 D016 D022 D111 G013 G019 G100 H1 H103 H143  
J5 J521 K0 L9 L942 M1 M113 M119 M150 M210  
M211 M273 M283 M320 M412 M511 M520 M532 M540 M782  
M903 M910 Q318 Q338 R043 W003 W030

Chemical Indexing M4 \*04\*

Fragmentation Code

D011 D013 D022 D029 D041 D111 D210 H103 H141 H5  
H541 H542 H8 J5 J521 K0 L9 L942 M210 M211  
M272 M273 M281 M282 M320 M412 M512 M520 M530 M540  
M782 M903 Q318 Q338 R043 W003 W030

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0566U; 0668U ;  
1559U

PAT-NO: JP356166093A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 56166093 A

TITLE: HEAT SENSITIVE RECORDING PAPER

PUBN-DATE: December 19, 1981

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KOBAYASHI, KENGO

KO, YUICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

PENTEL KK

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP55071781

APPL-DATE: May 28, 1980

INT-CL (IPC): B41M005/18

US-CL-CURRENT: 347/221, 427/150, 503/203

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the heat sensitive recording paper capable of eliminating the color of a thermally color developing part naturally and of

developing the  
color again by a method wherein alcohol having an aromatic ring and  
solid under  
normal temperature is contained in heat sensitive coating liquid.

CONSTITUTION: The alcohol, having the aromatic ring such as  
1-phenyl-ether  
alcohol, 1,1 dimethyl-2-phenylethanol or the like and a melting point  
higher  
than 60°C preferably, existing as a solid showing no color or light  
color  
and insoluble, is blended with the heat sensitive coating liquid  
consisting of  
a color developing substance showing no color or somewhat light  
color usually  
and a phenol compound developing said color developing substance  
upon being  
heated, at a rate of 5~10pts. of phenol compound with respect to  
one part  
of the color developing substance. The recording paper coated with  
said heat  
sensitive agent develops the color upon being heated, but the color is  
eliminated naturally with time age while develops the color distinctly as  
before when it is heated again.

COPYRIGHT: (C)1981,JPO&Japio

L28 ANSWER 5 OF 8 CAPLUS COPYRIGHT 2004 ACS on STN

TI Thermal recording paper

AB An arom. ring-contg. alc. is added to the heat-sensitive layer of thermal recording materials for repeated uses. Thus, a dispersion of 4,4'-isopropylidenebisphenol, a dispersion of Crystal Violet lactone, and a dispersion of benzyhydrol were mixed and coated on a paper support to give a thermal recording paper. Blue images recorded by heating faded completely in .apprx.14 h at room temp., and the paper could be used for rerecording.

ACCESSION NUMBER: 1982:226653 CAPLUS

DOCUMENT NUMBER: 96:226653

TITLE: Thermal recording paper

PATENT ASSIGNEE(S): Pentel Co., Ltd., Japan

SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.

CODEN: JKXXAF

DOCUMENT TYPE: Patent

LANGUAGE: Japanese

FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1

PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 56166093	A2	19811219	JP 1980-71781	19800528
PRIORITY APPLN. INFO.:			JP 1980-71781	19800528

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-166093

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 41 M 5/18

識別記号  
1 0 1

庁内整理番号  
6906-2H

⑭ 公開 昭和56年(1981)12月19日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 感熱記録紙

⑯ 発明者 高裕一

草加市吉町4-1-8 ぺんてる  
株式会社草加工場内

⑰ 特 願 昭55-71781

⑱ 出 願 昭55(1980)5月28日

⑲ 出 願 人 ペンてる株式会社

⑳ 発 明 者 小林研吾

東京都中央区日本橋小網町7番  
2号

草加市吉町4-1-8 ぺんてる  
株式会社草加工場内

明 細 書

1. 発明の名称

感熱記録紙

2. 特許請求の範囲

通常無色又はやや灰色を帯びた発色性物質と、  
該発色性物質を熱時発色させるフェノール化合  
物から少なくともなる感熱塗液において、該感  
熱塗液に少なくとも1つ以上の芳香族環を有す  
る常温固体のアルコールを含有せしめたことを  
特徴とする繰り返し使用可能な感熱記録紙。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、感熱記録紙に関し、更に詳しくは、  
熱発色部が、自然消色し再発色可能な感熱記録  
紙に関するものである。

従来、無色染料型感熱紙は、記録部がある種  
の不揮発性のアルコール系、エーテル系溶剤等  
の減感剤との接触により退色することが知られ  
ている。この現象を利用したものとしては、感

熱、感熱紙用の消し液、例えば二色発色感熱紙  
における低濃度発色部の消色剤等が挙げられる。  
しかしながら、これらの場合は完全な消色であ  
り、消色部の再発色は不可能であった。

又、通常の感熱紙は一回限りの使用で、繰り  
返し使用することは不可能であった。

一般に、無色又はやや灰色を帯びた発色性物  
質と顔色剤（有機酸）とによる発色機構は、電  
子吸引性の顔色剤が、発色性物質のアミンの電  
子を吸引することによる発色性物質のイオン化  
に基づくものとされており、発色性物質と顔色  
剤が相互に接触することにより反応し発色する。  
これを妨げるような物質の存在下、例えばグリ  
コール類、ポリエーテル、ポリエチレングリコ  
ール誘導体などの極性溶媒がある場合、発色は  
起こらない。又、メタノール、エタノールなど  
の低級アルコールなども発色を妨げる効果を有  
するが揮発性が大きいので、発色を妨げたまま  
の状態を保つことは困難である。更に揮発性の

ない高級脂肪族アルコール、例えばセチルアルコール、ステアリルアルコールなどは、分子の極性が低く、消色を妨げる効果はない。

このように発色を妨げる機構は、アルコールの極性の度合いが一つの重要なファクターと考えられる。

本発明者らは、上述せる点に着眼し、低級アルコールと高級アルコールの中間の極性を有する昇華性のないアルコールを使用すれば、繰り返し使用可能な感熱紙が得られるものと思料し、鋭意研究の結果、本発明を完成したものである。即ち、本発明は、通常無色又はやや淡色を帯びた発色性物質と、該発色性物質を熱時発色させるフェノール化合物から少なくともなる感熱剤液において、~~該感熱剤液に~~、該感熱剤液に少なくとも一つの芳香族環を有する常態固体のアルコールを含有せしめたことを特徴とする繰り返し使用可能な感熱記録紙を製法とするものである。

- 3 -

を有するアルコールとしては、常態以上好ましくは60℃以上の融点を有する無色あるいは淡色の固体であり、非水溶性のものが好ましい。

前記アルコールは、一般に感熱剤として知られているグリコール類に比較して、適度の感熱性を有しており、添加量により消色、発色の平衡関係を保つものである。

具体例としては、1-フェニルエーテルアルコール、1,1-ジメチル-2-フェニルエタノール、4-メトキシベンジルアルコール、3-ニトロベンジルアルコール、2-メチルベンジルアルコール、プロパンベンジルアルコール、4-メチルベンズヒドロール、4-メチルベンジルアルコール、1-(1-ナフチル)エタノール、1,2-ジフェニルエタノール、4,4'-ジメチルベンズヒドロール、ベンズヒドロール、2-ニトロベンジルアルコール、フェナシルアルコール、3-ニトロフェナシルアルコール、4-ニトロベンジルアルコール、4,4'-ト

- 5 -

本発明の発色-消色-発色のサイクルによる繰り返し使用可能な機構は、定かではないが、次の様に推考される。

即ち、発色性物質、フェノール化合物(顔色剤)、極性溶媒による三成分において

①発色性物質とフェノール化合物による発色反応と、  
②イオン化した発色性物質と極性溶媒とによる消色反応が同時に起こることが可能となっているものと考えられ、加熱時には、①、②の反応のうち、①の発色反応が優勢に起きて、発色を起こし、経時することにより徐々に③の消色反応が優勢となり消色が起き白色状態に戻る。そして再度加熱することにより、①の発色反応が再び優勢となり発色を起こすものと推考される。

本発明の感熱記録紙の組成物は、発色性物質、フェノール化合物、少なくとも1つ以上の芳香族環を有するアルコールの他に、結合剤よりなるものであり、更に公知の充填材を添加することも可能である。本発明に用いられる芳香族環

- 4 -

リメチルトリフェニルカルビノール、4-ニトロフェナシルアルコール、ベンゾイン、トリフェニルメタノールなどが挙げられる。

本発明に用いる無色あるいは淡色の発色性物質は、熱時フェノール化合物と反応して発色する性質のものであり、具体的には次のようなものが挙げられる。即ち、クリスタルバイオレットラクトン、マラカイトグリーンラクトン、ロダミンBラクトン、3-ジメチルアミノ-6-メトキシフルオラン、3-6-ジエトキシフルオラン、1,2-ベンゾ-6-ジエチルアミノフルオラン、3,7-ビス-β-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メチルアミノフルオラン、3,7-ビス-ジエチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、ジ-β-ナフト-スビロピラン、キサント-β-ナフト-スビロピラン、ベンゾ-β-ナフト-イソスビロピラン等で、

- 6 -



単独又は組み合わせて使用することができる。

次に本発明に用いるフェノール化合物は、常温以上好ましくは70℃以上で液化あるいは気化し、無色の染料ベースと反応してこれを発色させる性質のものであり、代表的なフェノール化合物の例としては、次のようなものがある。即ち、4-tertiaryブチルフェノール、4-ヒドロキシジフェノキシド、 $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール、メチル-4-ヒドロキシベンゼン、4-tertiaryオクチルカテコール、4-フェニルフェノール、2,2'-ジヒドロキシジフェノール、4,4'-ジイソプロピリデンジフェノール、2,2'-メチレンビス(4クロロフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2-クロロフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジプロモフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジクロロフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2-メチルフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-

-7-

ルション等が挙げられる。

本発明において、結合剤中に発色性物質、フェノール化合物及び芳香族アルコールを分散させる場合、分散粒子は可能な限り微細化することが好ましい。この場合、粒子を微細化することは、通常の感熱紙における品質特性の向上はもとより本発明の自然消色、再発色を良好にするものである。

以下実施例により具体的に説明する。実施例中「部」とあるのは「重量部」を示すものである。

#### 実施例 1

##### A 成分

4,4'-イソプロピリデンジフェノール 35部  
10%ポリビニルアルコール水溶液 100g

##### B 成分

クリスタルバイオレットラクトン 5g  
10%ポリビニルアルコール水溶液 10g

-9-

-ジメチルフェノール)等。

このフェノール化合物と発色性物質との量的関係は、発色性物質1部に対しフェノール化合物5~10部の比率の場合が良好な発色を起こす。又、フェノール化合物1部に対して芳香族アルコールが0.5~1.5部の場合が良好な消色をもたらす。更に、本発明では前記の3成分を、紙あるいはフィルム等の支持体上に、分散した状態で固着するための結合剤が必要であり、この結合剤としては、一般に知られている次のような水溶性樹脂、樹脂エマルジョンが使用される。

即ち、水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、アラビアゴム、澱粉、ゼラチン、カゼイン、スチレン-無水マレイン酸共重合体等があり、樹脂エマルジョンとしては酢酸ビニルホモポリマー、酢酸ビニルコポリマー、アクリル酸エステルのエマ-

-8-

#### C 成分

ベンズヒドロール 30部  
10%ポリビニルアルコール水溶液 100g

上記A、B及びC組成物を別々にボールミルにて4日間粉碎分散する。粉碎分散後、各成分中の分散粒子の粒径は粒径1~3 $\mu$ であった。上記3種の分散液を混合し、感熱記録用塗布液とする。該塗布液を50g/m<sup>2</sup>の坪量を有する一般紙に乾燥後の塗布量が約5g/m<sup>2</sup>にあるように塗布し、感熱記録用紙を得る。

この様にして製造した感熱記録用紙は加熱により青色に発色した。この青発色部は室温約14時間後に自然に消色し、未発色部との区別はつかなかつた。更にこの感熱記録紙を再び加熱すると前回と同様に鮮やかな青色を呈した。

#### 実施例 1'

実施例1のA成分の4,4'-イソプロピリデンジフェノール35部を40部とし、B成分のクリスタルバイオレットラクトン5部を10部とし、C成

-10-

分のベンズヒドロール30部を20部とする以外はすべて実施例1の同じ成分量とし、かつ、実施例1と同じ要領で感熱記録紙を作製した。該感熱記録紙は加熱により青色に発色した。この青発色部は室温約36時間後に自然に消色し、未発色部と区別がつかなかった。更に該記録紙を再び加熱すると前回と同様に鮮やかな青色を呈した。斯様にアルコールを減量すれば消色時間が若干延びるがその他の再発色などの特性には変化は認められなかった。

#### 比較例1

実施例1中のO成分のベンズヒドロールの代わりにステアリアルアルコールを用いた他は、実施例1と同様に感熱記録紙を作製した。

該感熱記録紙は加熱により青色に発色した。しかしながら、この青発色部は実施例1と同条件、室温経時によっても自然消色を起さなかった。

- 11 -

#### 実施例3

実施例1のA、B両成分を用い、O成分として次の組成物を使用して、実施例1と同様にし感熱記録紙を作製した。

##### O成分

4,4',4"-トリメチルトリフェニルカルビノール 30部  
10%ポリビニルアルコール水溶液 100部

該感熱記録紙を加熱により青色に発色し、この青発色部は、室温約48時間後に自然に消色した。更に、この感熱記録紙を加熱したと再び青色に発色した。

#### 比較例3

実施例3のO成分のうち、4,4',4"-トリメチルトリフェニルカルビノールの代わりにエタノールを使用した他は実施例3と同様にし感熱記録紙を得た。然し乍ら、感熱記録紙を製造中に、エタノールが昇華してしまい、感熱記録紙は加熱により発色するが消色はしなかった。

- 13 -

#### 実施例2

実施例1のA、B両成分を用い、O成分として、次の組成物を使用して、実施例1と同様にし感熱記録紙を作製した。

##### O成分

1,2ジフェニルエタノール 30部  
10%ポリビニルアルコール水溶液 100部

該感熱記録紙は加熱によって青色に発色した。この青発色部は室温約10時間後に自然に消色し、再び加熱したところ前回と同様青色に発色した。

#### 比較例2

実施例2のO成分のうち1,2ジフェニルエタノールの代わりにポリエチレングリコールモノステアレートを用いた他は実施例2と同様にし感熱記録紙を得た。

該感熱記録紙は、加熱によって発色は起さなかった。

- 12 -

手続補正書(自発)

昭和56年7月15日

特許庁長官 島田 春樹 殿

#### 1. 事件の表示

昭和55年 特許願第71781号

#### 2. 発明の名称

感熱記録紙

#### 3. 補正をするもの

特許出願人

郵便番号 103

住所 東京都中央区日本橋小網町7番2号

(551)名称 ベンテック株式会社

代表取締役 堀江 幸夫

#### 4. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

#### 5. 補正の内容

1) 明細書第7頁2~3行目の



「常温以上好ましくは70℃以上で液化」を  
「常温以上好ましくは60℃以上で液化」と補  
正する。

2) 明細書第13頁の比較例3を削除する。